

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

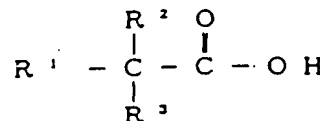
**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**(54) RUBBER PLASTICIZER AND RUBBER COMPOSITION**

(11) 4-15238 (A) (43) 20.1.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-120446 (22) 10.5.1990  
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) OSAMU ICHIHARA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C08K5/10, C08L21/00

**PURPOSE:** To obtain a rubber plasticizer which, when added to a rubber, can improve its low-temperature properties by using a glycol diester obtained from a specified aliphatic tert.-carboxylic acid and a chain glycol as an effective component.

**CONSTITUTION:** A polyolefin mixture comprising 60wt.% or above isobutylene units is allowed to react with CO and water in the presence of a catalyst to obtain an aliphatic tert.-carboxylic acid of the formula (wherein R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> are each 1-6C alkyl). The acid is converted into a corresponding chloride and esterified through dehydrochlorination with a chain glycol (e.g. diethylene glycol) at 70-80°C to obtain a glycol diester. The diester is optionally mixed with a vulcanizer, a vulcanization accelerator, an antioxidant, a reinforcement, etc., to obtain the title plasticizer. 100 pts.wt. raw rubber is mixed with the above plasticizer in an amount to give 0.1-20 pts.wt. said diester to obtain a rubber composition.

**(54) RESIN PRODUCT FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE**

(11) 4-15239 (A) (43) 20.1.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-117464 (22) 9.5.1990  
 (71) TOSHIBA CERAMICS CO LTD (72) SHOZO ARIGA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C08L9/06, C08L25/10

**PURPOSE:** To obtain the title product which scarcely suffers from the problem of chemical carry-over when used in the production of a semiconductor device by molding a resin based on a styrene/butadiene copolymer.

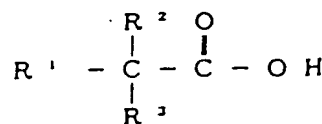
**CONSTITUTION:** A resin product is obtained by molding a resin comprising a styrene/butadiene copolymer and optionally another polymer can difficultly adsorb a corrosive chemical.

**(54) RUBBER ADDITIVE**

(11) 4-15240 (A) (43) 20.1.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-120444 (22) 10.5.1990  
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) OSAMU ICHIHARA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. C08L21/00, C08K5/09

**PURPOSE:** To obtain a rubber additive which, when added to a rubber, can improve its adhesiveness to a metallic material by using a metal salt of a specified aliphatic tert. carboxylic acid as an effective component.

**CONSTITUTION:** An aliphatic tert. carboxylic acid obtained by reacting a polyolefin mixture comprising 60wt.% or above isobutylene units with CO and water in the presence of a catalyst is allowed to react with a metal to obtain a metal salt of an aliphatic tert. carboxylic acid of the formula (wherein R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> are each 1-6C alkyl). The salt is mixed with optionally vulcanizer, a vulcanization accelerator, an antioxidant, a reinforcement, etc., to obtain the title additive. This additive in such an amount as to give 0.1-20 pts.wt. said salt is added to 100 pts.wt. raw rubber.



(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 4 - 1 5 2 3 8

(43) 【公開日】 平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 1 月 2 0 日

(54) 【発明の名称】 ゴム用可塑剤およびゴム組成物

(51) 【国際特許分類第 5 版】

C08K 5/10 KDB

C08L 21/00 LAY

【審査請求】 未請求

【全頁数】 9

(21) 【出願番号】 特願平 2 - 1 2 0 4 4 6

(22) 【出願日】 平成 2 年 ( 1 9 9 0 ) 5 月 1 0 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 3 5 8 5 0 7

【氏名】 出光石油化学 (株)

(72) 【発明者】

【氏名】 市原 収

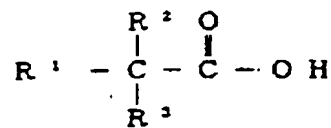
(72) 【発明者】

【氏名】 川崎 宏

(57) 【要約】

〔目的〕 特定の脂肪族第三級カルボン酸と、鎖状グリコール類とから得られるグリコールジエステルを、有効成分として含有させることにより、ゴムに配合した際に、低温特性を向上させる。

〔構成〕 (・) イソブチレン単位を 6 0 w t % 以上含有するポリオレフィン混合物と、 (・) C O と、 (・) 水とを、触媒の存在下に反応させて、式 ( R 1 ~ 3 は C 1 ~ 6 のアルキル ) の脂肪族第三級カルボン酸 ( a ) を得る。 a 成分を塩化物にした後、 ( b ) 鎖状グリコール ( 例 : ジエチレングリコール ) と 7 0 ~ 8 0 ° C で、脱塩化水素エステル化反応させてグリコールジエステル ( A ) を得る。 A 成分と、 ( B ) 必要に応じて加硫 ( 促進 ) 剤、老化防止剤、補強剤等とを配合して標記可塑剤を得る。原料ゴム 1 0 0 重量部に、 A 成分として 0 . 1 ~ 2 0 重量部の前記可塑剤を配合してゴム組成物を得る。



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-15238

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>C 08 K 5/10  
C 08 L 21/00

識別記号

KDB  
LAY

庁内整理番号

7167-4J  
6917-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月20日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ゴム用可塑剤およびゴム組成物

⑯ 特 願 平2-120446

⑰ 出 願 平2(1990)5月10日

⑱ 発 明 者 市 原 収

イギリス国 オーエツクス2, 8デイーティー, オツクス  
フオード サンダーランド アベニュー 15, サンダーラ  
ンド コート 3

⑲ 発 明 者 川 崎 宏

山口県徳山市新宮町1番1号 出光石油化学株式会社内  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 出 願 人 出光石油化学株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 福村 直樹

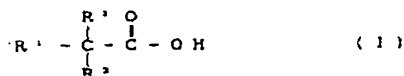
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ゴム用可塑剤およびゴム組成物

## 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式(1)



(ただし、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は炭素数1～6のアルキル基を意味し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は互いに同一であっても相違していてもよい。)で表わされる脂肪族第三級カルボン酸と鎖状グリコール類とから得られるグリコールジエステルを含有することを特徴とするゴム用可塑剤。

(2) 原料ゴムと、請求項1に記載のグリコールジエステルを含有することを特徴とするゴム組成物。

## 2. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はゴム用可塑剤およびゴム組成物に関する。さらに詳しく言うと、低湿状態においても硬化しない優れた低湿特性を有し、たとえばタイヤなどのゴム製品に好適に使用することができるゴム用可塑剤および低湿状態においても硬化しない優れた低湿特性を有するゴム組成物に関する。

## 〔従来の技術と発明が解決しようとする課題〕

一般に、ゴム製品に使用されている従来のゴムは低湿状態において硬化することがあった。

したがって、このようなゴムで形成されたタイヤは、たとえば冬期のような低湿状態ではトレッド表面が路面の凹凸に沿いきれなくなり、有効接触面積の減少に伴ってタイヤのグリップ性が低下することがあった。

また、タイヤ以外のたとえば工業用ベルトなどのゴム製品においても低湿状態における硬化に伴って、々の不都合が生じていた。

そこで、ゴムの低湿特性を改善する方法とし

特開平4-15238(2)

て、たとえば軟化剤としてオイル等を添加する方法や、耐寒性可塑剤としてセバシン酸ジオクチル（特開昭51-16733号公報参照）を添加する方法などが提案された。

しかしながら、軟化剤としてオイル等を添加すればゴムの低温特性は改善されるものの、高温時の硬度が低下し過ぎてしまうという弊害があった。

また、セバシン酸ジオクチルを用いる方法においては、ゴムの低温特性の改善が必ずしも充分であるとは言えず一層の改善が望まれていた。

本発明は前記事情に基いてなされたものである。

すなわち、本発明の目的は、高温時におけるゴムの硬度を過度に低下させることなく、特に低温特性を改善することにより従来のゴム製品の欠点を克服する新規なゴム用可塑剤、および高温時におけるゴムの硬度を過度に低下させることなく、特に低温特性を改善したゴム組成物を提供することにある。

表わされる脂肪族第三級カルボン酸と鎖状グリコール類とから得られるグリコールジエステルそれ自体であってもよいし、また、前記グリコールジエステルと他の添加剤との混合物として構成することもできる。

#### ①脂肪族第三級カルボン酸

脂肪族第三級カルボン酸は一般式(1)



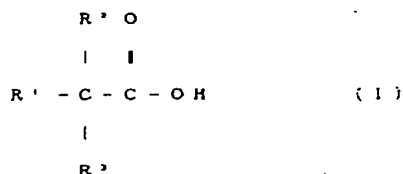
で表わされる。

一般式(1)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は炭素数1～6（以下C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のように記載する）のアルキル基である。このアルキル基は飽和の炭素鎖を有し、直鎖のアルキル基でもよく、また分岐したアルキル基であってもよい。

該アルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-

〔課題を解決するための手段〕

前記目的を達成するための請求項1に記載の発明は、一般式(1)



（ただし、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は炭素数1～6のアルキル基を表わし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は互いに同一であっても相違してもよい。）で表わされる脂肪族第三級カルボン酸と鎖状グリコール類とから得られるグリコールジエステルを含有することを特徴とするゴム用可塑剤であり

請求項2に記載の発明は、原料ゴムと、請求項1に記載のグリコールジエステルを含有することを特徴とするゴム組成物である。

本発明のゴム用可塑剤は、前記一般式(1)で

オペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1-エチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基等が挙げられる。

前記一般式(1)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は同一のアルキル基であってもよく、また異なるものであってもよい。

脂肪族第三級カルボン酸としては上述のような $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ により決定されるカルボン酸のいずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上の混合物を用いることもできる。

#### ②脂肪族第三級カルボン酸の製造法

この脂肪族第三級カルボン酸は、触媒の存在下に、イソブチレン単位を60重量%以上を含有する

## 特開平4-15238(3)

ポリオレフィン混合物と、一酸化炭素と、水とを反応させる、いわゆるコッホ反応により製造することができる。

前記ポリオレフィン混合物としては、各種ポリオレフィンの混合物であっても単一のポリオレフィンの混合物であってもよいし、また本発明の目的を阻害しない他の物質、たとえばパラフィンなどが含有されていても良い。

いずれにせよ、前記ポリオレフィン混合物はイソブチレン単位を60重量%以上、好ましくは71~74重量%含有するものでなければならない。

前記ポリオレフィン混合物中のイソブチレン単位が60重量%未満であると、アルキル基の分岐度が小さく化学的安定性に劣る脂肪族第三級カルボン酸混合物が多く生成するので好ましくない。

本発明においては、前記ポリオレフィン混合物の中でも、ナフサを分解して得られるブタン-2-ブチレン留分をルイス酸触媒、たとえば塩化アルミニウム触媒の存在下に反応させて得られる、イソブチレン単位を60重量%以上、好ましくは71~74

重量%の割合で含有するポリオレフィン混合物、ならびにジイソブチレンやトリイソブチレン等のイソブチレンオリゴマーを含有し、かつイソブチレン単位を60重量%以上の割合で含有するポリオレフィン混合物が好適である。

コッホ反応における前記触媒としては、硫酸、リン酸、硫酸とリン酸との組み合わせ、三フッ化ホウ素と水との組み合わせ、三フッ化ホウ素とリン酸との組み合わせ、などの群より選ばれる一種または二種以上を好適に用いることができる。

これらの触媒は、金属化合物、たとえば酸化第1銅、酸化銀、硫酸銀、酸化金、金属銅、二価の銅化合物と金属銅との混合物などを含有しても良い。

前記触媒の使用量は、触媒の種類により多少の変動があるが、触媒として硫酸を含むものを用いる場合は、前記ポリオレフィン混合物中のC=C二重結合1モルに対して、硫酸の使用量は通常3モル以上である。

コッホ反応の終了後、得られる反応生成物を蒸

留等の通常の精製操作により精製することによって、たとえば炭素数9のカルボン酸を主成分とするカルボン酸混合物や炭素数13のカルボン酸混合物を主成分とするカルボン酸混合物を容易に得ることができる。

## ⑤ 鎖状グリコールエステル類

鎖状グリコール類としては、たとえばエタンジオール（エチレングリコール）、1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-エチル-2-（ヒドロキシメチル）-1,3-プロパンジオールあるいはジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのような鎖状グリコール類、好ましくはポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのような、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

これら各種の鎖状グリコールの中でも、ポリア

ルキレングリコールが好ましく、さらにはジエチレングリコールが好ましい。

## ⑥ エステル化反応

この発明におけるグリコールジエステルは、前記脂肪族第三級カルボン酸と鎖状グリコール類とを出発原料にし、エステル化反応を経由して得ることができる。

このエステル化反応は、前記脂肪族第三級カルボン酸と鎖状グリコール類とを出発原料にしてグリコールエステルを生成せしめるのであるが、カルボン酸と鎖状グリコール類とは反応性が低くて直接脱水反応が円滑に進行しないことがあるのでカルボン酸を一旦酸塩化物にしてから鎖状グリコール類と反応させるのが好ましい。また、この発明におけるエステル化反応は、前記酸塩化物を経由するほかに他の反応ルートを経由するものであってもよく、要するに、原料が前記脂肪族第三級カルボン酸と鎖状グリコール類とであって、グリコールジエステルが生成するのであれば、どのような中間経路をとろうとそれは問題ではな

## 特開平4-15238(4)

い。

前記脂肪族第三級カルボン酸塩化物と前記鎖状グリコールとの脱塩化水素エステル化反応は、10～80℃に加熱することにより、容易に行なうことができる。反応時間は、脱水あるいは脱塩化水素が行なわれなくなるまで継続すれば良い。

#### ⑤ ゴム用可塑剤

本発明に係るゴム用可塑剤は、前記のようにエステル化反応により得られるグリコールジエステルを含有するものである。

本発明のゴム用可塑剤は、前記グリコールジエステルのみからなっているもよく、また、前記グリコールジエステルと他の添加剤たとえば後述する加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、補強剤などを、この発明の目的を阻害しない程度に配合しても良い。

いずれにしても、このゴム用可塑剤をゴムまたはゴムと前記他の添加剤との配合組成物と混合するに当り、このゴム用可塑剤の配合量は、原料ゴム100重量部に対して、前記グリコールジエス

テルが0.1～20重量部、好ましくは5～15重量部となるように添加するのが望ましい。

この場合、前記グリコールジエステルの配合量が、0.1重量部以下であると、低温特性があまり向上せず、また20重量部以上であると、低温特性の向上が大量に配合した割に比例しないことがある。

このグリコールジエステル含有のゴム用可塑剤を添加することにより低温特性が何故改善されるのかその詳細な機構については十分に判明していないが、この脂肪族第三級カルボン酸部分における特定の大きさのアルキル基と、2個の脂肪族第三級カルボン酸部分にはさまれたポリオキシアルキレン鎖部分またはアルキレン鎖部分によると推定される。

このゴム用可塑剤が前記グリコールジエステルのみからなるときには、原料ゴムに、ゴム用可塑剤の外に、通常のように加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、補強剤、充填剤などの各種添加剤を加える。

このゴム用可塑剤が前記グリコールジエステルと他の各種添加剤との配合組成物であるときには、原料ゴムに、この配合組成物を配合し、あるいは前記各種添加剤の必要量から配合組成物に使用した各種添加剤の使用量を差し引いたその残量を添加する。

#### ⑥ ゴム組成物

本発明のゴム組成物は、原料ゴムと、前記グリコールジエステルと、必要に応じて配合される添加剤とからなる。

ゴム組成物中の前記グリコールジエステルの含有量は、ゴム用可塑剤の添加量と同様である。

他の添加剤の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で、しかも用途に応じて適宜に決定される。

前記原料ゴムとしては特に制限がなく、例えば次の如きエラストマーが挙げられる。すなわち、たとえば、ガッタパーチャなどの天然ゴム(NR)、合成ゴムとしてイソブレンゴム(IR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(

BR)、クロロブレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、エチレンプロピレンゴム(EPM-PPDM)、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、塩素化ポリニチレン(CM)、エビクロルヒドリンゴム(ECO-ECO)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、ニトリルイソブレンゴム(NIR)、アクリルゴム(ACM-ANM)、ウレタンゴム(U)等が使用される。

他の添加剤としては、例えば、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、補強剤等を挙げることができる。

前記加硫剤については特に制限がなく、たとえば次の如きものが挙げられる。すなわち、硫黄：一塩化硫黄；活性硫黄放出有機促進剤としてテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、セルホリンジスルフィド；有機過酸化物としてベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド；キノンジオキシム類としてp-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム；金属酸化物としてZnO、P

## 特開平4-15238(5)

b O、Mg O等が使用される。

前記加硫促進剤としては例えば、アルデヒド・アンモニア系としてヘキサメチレンテトラミン；アルデヒド・アミン系としてN-ブチルアルデヒド-アニリン反応生成物；グアニジン系としてジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン；シアゾール系として2-メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾチアジルスルフィド、4-メルホリニン-2-ベンゾチアゾールスルフィド、2-メルカプトチアゾール；スルフェニアミド系としてN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェニアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェニアミド、N-4-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェニアミド；チウラム系としてテトラメチル・チウラムキノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラウスルフィド；ジチオカルバミン酸塩類としてジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ

ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム；キサントゲン酸塩類として、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛；チオウレア系としてエチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等が使用される。

また前記加硫促進剤は一般に使用されているものを何れも制限なく使用することができ、例えば、金属酸化物としてZnO、PbO；脂肪酸およびその誘導体としてステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等を使用することができる。

これらの加硫剤、加硫促進剤、及び加硫促進剤はゴム配合組成に応じて促進効果の違いのもの、遅いものを適宜に組合せて使用される。

また、前記老化防止剤は一般に使用されているものを何れも制限なく使用することができ、例えばN-フェニル-1-ナフチルアミン、N、N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニレンジアミン、N-(

1,3-ジメチル-ブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-オクチル-N'-フェニル-p-フェニル-p-フェニレンジアミン、N、N'-ジ(1,4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N、N'-ジ(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N、N'-ジアリル-p-フェニレンジアミン、2,2-メチレン・ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレン・ビス(4-メチル-6-メチルシクロヘキシルフェノール)4,4'-ブチリデン、ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等が挙げられる。

また、補強剤として、あるいは増容のために充填剤を添加しても良い。

このような充填剤としては、特に制限がなく、たとえば次の如きものが挙げられる。補強のための充填剤としてカーボンブラック、また無機白色充填剤として炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ

ム、カオリン、焼成クレイ、タルク、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸等である。また有機充填剤としては、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂等が補強剤として用いられる。

以上の他に、加工性を容易にするためにベブタイザー、プロセス油等も添加することができ、また着色剤として無機系、有機系の顔料、及び発泡剤、無煙剤、帯電防止剤も必要に応じて添加することができる。

かくして、原料ゴム、このゴム用可塑剤および各種の添加剤などを配合してなる未加硫のゴム組成物が得られる。このゴム組成物は、適宜の加硫条件で加硫されて加硫ゴムとなる。

得られる加硫ゴムは低弾特性に優れている。

また、このゴム組成物中に金属細線を入れた場合、例えば金属コード入りのタイヤを製造する場合には、得られる加硫ゴムはゴムと金属との接着力が極めて大である。

## 【実施例】

次に実施例および比較例を用いて、本発明を具



## 特開平4-15238(6)

体的に説明する。

(合成例1)

C<sub>13</sub>脂肪酸第三級カルボン酸を主成分とするカルボン酸混合物の製造。

硫酸54重量%、リン酸29重量%および水7重量%からなる強酸混合物 270gと酸化第一銅 8.4gとを1Lの電磁攪拌式ステンレス製オートクレーブに仕込み、オートクレーブ内を一酸化炭素ガスで十分に置換した後、温度を25℃に、しかも一酸化炭素ガス圧を15kg/cm<sup>2</sup>に保持して、3時間かけて1,000rpmで攪拌し、酸化第一銅を完全に溶解した。

続いて、温度および圧力を前記値に保持したまま、ジイソブチレン33.6g(0.3モル)を90分かけて、オートクレーブ内に供給した。使用したジイソブチレンの組成は、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン70.9重量%、2,4,4-トリメチル-2-ペンテン22.1重量%および炭素数8のその他のオレフィン 7.0重量%である。

反応で消費した一酸化炭素は、一酸化炭素圧が

量%およびC<sub>13</sub>-オレフィン 4.9重量%からなる組成を有する前記ポリオレフィン混合物52.4gを使用し、反応温度を5℃に保った外は前記実施例1と同様にして、第1表に示す組成の粗カルボン酸混合物を得た。

なお、この場合、触媒の酸強度は反応前で-8.1であり、反応中に徐々に低下して反応後では-7.5に変化していた。

この粗カルボン酸混合物を減圧蒸留に付し、119~127℃/1mmHgでの留分を45.6g得た。

このようにして得られた炭素数13の脂肪酸第三級カルボン酸を主成分とするカルボン酸混合物を「エクアシッド13」と称する。

15kg/cm<sup>2</sup>を保持するように、オートクレーブ内に補給された。

ジイソブチレンの供給停止後、さらにそのまま1時間攪拌を継続した。なお、この場合、触媒の酸強度は反応前で-8.1であり、反応後では-7.5に変化していた。

反応の終了後、得られた反応混合物を水で3倍に希釈しn-ヘキサン 200mlで3回抽出を繰返した。n-ヘキサンの留去後、第1表に示す粗カルボン酸混合物47.1gを得た。

この粗カルボン酸混合物を減圧蒸留に付し、85~101℃/1mmHgでの留分を28.0g得た。

このようにして得られた炭素数9の脂肪酸第三級カルボン酸を主成分とするカルボン酸混合物を「エクアシッド9」と称する。

(合成例2)

C<sub>13</sub>脂肪酸第三級カルボン酸を主成分とするカルボン酸混合物。

ジイソブチレン33.6gを用いる代りに、C<sub>11</sub>-オレフィン 0.8重量%、C<sub>13</sub>-オレフィン94.3重



## 特開平4-15238(8)

りにこの「エクアテート9T」を使用して、前記実施例1におけるのと同じ配合組成のゴムを得、その低温特性を前記実施例1と同様にして評価した。

結果を第2表に示す。

## (実施例3)

前記ジエチレングリコールの製造例において、「エクアテート9」400gの代りに「エクアテート13」492gを使用した他は、前記ジエチレングリコールの製造例と同様にして、ジエチレングリコールジエステル(「エクアテート13D」)を得た。そして、「エクアテート9D」の代りにこの「エクアテート13D」を使用して、前記実施例1におけるのと同じ配合組成のゴムを得、その低温特性を前記実施例1と同様にして評価した。

結果を第2表に示す。

## (実施例4)

前記グリコールジエステルの製造例において、ジエチレングリコール108gの代りにトリエチレングリコール151gを使用した他は、前記グリコ

ールジエステルの製造例と同様にして、トリエチレングリコールジエステル(「エクアテート13T」)を得た。そして、「エクアテート13D」の代りにこの「エクアテート13T」を使用して、前記実施例1におけるのと同じ配合組成のゴムを得、その低温特性を前記実施例1と同様にして評価した。結果を第2表に示す。

## (比較例1)

前記実施例1において、グリコールジエステルを配合しなかったほかは、前記実施例1と同様の配合組成を有するゴムを得、その低温特性を前記実施例1と同様にして評価した。結果を第2表に示す。

## (比較例2)

前記実施例1における配合組成において、「エクアテート9D」の代わりにセバシン酸ジオクチルを使用して、前記実施例1と同様の配合組成を有するゴムを得、その低温特性を前記実施例1と同様にして評価した。結果を第2表に示す。

第2表

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
可 塑 剤	エクアテート9D	エクアテート9T	エクアテート13D	エクアテート13T	—	セバシン酸ジオクチル
硬度 25℃	62	64	64	64	65	63
0℃	67	67	68	69	82	71
-30℃	78	79	80	80	96	84

\*1...JIS K 6301 に 準 拠

\*2...セバシン酸ジオクチル

特開平4-15238(9)

## 【発明の効果】

本発明によると、ゴムに添加することにより、常温における硬度を低下させることなく、低温度下においてもゴムの硬度が大きくなることのない、ゴム用可塑剤を提供することができる。また、このゴム用可塑剤を含有するゴム組成物によると、耐寒性に優れ、寒冷下での使用性、グリップ性の優れたタイヤ、あるいは寒冷下であっても硬化せず、柔軟性を維持することのできる、<sup>耐久</sup>~~実用~~性が大幅に改善された工業用ベルトの他、農業用ゴム器具、電気用ゴム部品等に加工することができる。

特許出願人 出光石油化学株式会社

代理人 弁理士 福村 直樹